

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>C07C 2/34, C07F 17/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/23751</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>8. August 1996 (08.08.96)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/00235</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>20. Januar 1996 (20.01.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:  <b>195 03 089.3      1. Februar 1995 (01.02.95)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und          (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>RÖSCH, Joachim [DE/DE]; Nobelstrasse 16, D-67069 Ludwigshafen (DE). MÜLLER, Hans-Joachim [DE/DE]; Pfortmüllerstrasse 52, D-67269 Grünstadt (DE). SCHWEIER, Günther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-67159 Friedelsheim (DE). TANZMEIER, Peter [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 20, D-67071 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: <b>PROCESS FOR PREPARING OLEFIN OLIGOMERS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OLEFIN-OLIGOMEREN</b></p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>A process is disclosed for preparing olefin oligomers with a molecular weight distribution Mw/Mn in a range from 1.0 to 2.4 by oligomerisation of olefins in the presence of metallocene catalyst systems. The turbidity index of the catalyst-containing reaction mixture lies in a range from 1 to 10. The olefin oligomers are useful as starting materials for preparing lubricants, fuel and oil additives, and as macromonomers.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung von Olefin-Oligomeren mit einer Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn im Bereich von 1,0 bis 2,4 durch Oligomerisierung von Olefinen in Gegenwart von Metallocenkatalysatorsystemen, wobei die Trübungszahl des Katalysatorhaltigen Reaktionsgemisches im Bereich von 1 bis 10 liegt. Die Olefin-Oligomeren sind als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Schmierstoffen, Kraftstoff- und Öladditiven, sowie als Makromonomere geeignet.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## Verfahren zur Herstellung von Olefin-Oligomeren

### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Olefin-Oligomeren mit einer Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  im Bereich von 1,0 bis 2,4 durch Oligomerisierung von Olefinen in Gegenwart von Metallocenkatalysatorsystemen.

10

Weiterhin betrifft die Erfindung Olefin-Oligomeren erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, sowie die Verwendung der Olefin-Oligomeren zur Herstellung von Schmierstoffen oder Kraftstoffadditiven.

15

Olefin-Oligomere sind wertvolle Ausgangsprodukte für die Herstellung von Kraftstoff- und Öladditiven, Schmierstoffen und Weichmachern. Weiterhin können sie als Makromonomere eingesetzt werden.

20

Es ist im allgemeinen vorteilhaft, wenn die aus den Olefin-Oligomeren erhältlichen modifizierten Produkte, wie zum Beispiel Schmierstoffe oder Kraftstoffadditive eine enge, monomodale molekulargewichtsverteilung haben. Ist die Molekulargewichtsverteilung andererseits relativ breit, dann können die relativ hoch-

25

molekularen Oligomerfraktionen einen nachteiligen Effekt auf die Scherstabilität oder Ventiltreinigungscharakteristik haben.

30

Daher ist es im allgemeinen vorteilhaft, wenn die Ausgangsstoffe selbst, also die Olefin-Oligomeren, bereits eine enge Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  aufweisen.

35

In der EP-A 0 268 214 wird die Oligomerisierung von Propylen mit fünffach alkylsubstituierten Cyclopentadienylkomplexen (Metallocenkomplexe) beschrieben, ohne daß die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  der Propylenoligomeren offenbart wird.

40

Die EP-A 0 596 553 beschreibt Olefin-Oligomerisierungen mit Metallocenkatalysatoren, deren Cyclopentadienyl-Liganden unterschiedlich Alkyl-substituiert sind. Auch hier wird die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  der Oligomeren nicht erwähnt.

Die beschriebenen Metallocenkomplexe sind aufwendig herzustellen, ihre Produktivität sowie ihre Löslichkeit im Monomeren läßt zu wünschen übrig.

45

Die EP-A 0 540 108 beschreibt die Herstellung von Olefin-Oligomeren der Molekulargewichtsverteilung von 1,1 bis 5,0. Allerdings werden auch hier sehr spezielle präparativ aufwendige Metallocenkomplexe als Katalysatorbestandteile verwendet deren Produktivität und Löslichkeit zu wünschen übrig läßt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Olefin-Oligomeren aus Olefinen bereitzustellen, deren Molekulargewichtsverteilung im Bereich von 1,0 bis 2,4 liegt, und die mit hoher Produktivität unter Verwendung leicht zugänglicher, gut löslicher Katalysatorsysteme hergestellt werden können.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Olefin-Oligomeren mit einer Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn im Bereich von 1,0 bis 2,4 durch Oligomerisierung von Olefinen in Gegenwart von Metallocenkatalysatorsystemen gefunden, wobei die Trübungszahl des katalysatorhaltigen Reaktionsgemisches im Bereich von 1 bis 10 liegt.

Außerdem wurden die Olefin-Oligomerenmischungen erhältlich mit dem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4 gefunden, sowie die Verwendung der Olefin-Oligomeren zur Herstellung von Schmierstoffen oder Kraftstoffadditiven.

Von den Olefinen sind lineare und ringförmige mit 2 bis 12 C-Atomen, also beispielsweise  $\alpha$ -Olefine wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 4-Methylpenten-1 oder Vinylcyclohexan geeignet, sowie Olefine mit interner Doppelbindung wie E- und Z-2-Buten, E- und Z-2-Penten, E- und Z-3-Hexen. Als Cycloolefine eignen sich gut Cyclopropen, Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen und Norbornen. Vorzugsweise verwendet man C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>- $\alpha$ -Olefine, wie Ethylen, Propen, 1-Buten und insbesondere Propen.

Neben den reinen Olefinen können selbstverständlich auch Gemische unterschiedlicher Olefine mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oligomerisiert werden. Das molare Verhältnis der einzelnen Olefinkomponenten zueinander ist im allgemeinen nicht kritisch, wenn man beachtet, daß die Menge an Ethyleneinheiten in den Oligomeren im allgemeinen 0,01 bis 5 mol-%, bevorzugt 0,01 bis 3 mol-%, insbesondere 0,01 bis 2 mol-% beträgt.

An die Katalysatorsysteme des erfindungsgemäßen Verfahrens werden keine besonderen Anforderungen gestellt, außer daß sie in dem Reaktionsgemisch weitgehend löslich sind. Das Reaktionsgemisch ist

die Mischung, welche in der Zeit nach dem Zusammengeben aller Reaktionskomponenten bis spätestens zum Zerstören des Katalysatorsystems nach erfolgter Oligomerisierungsreaktion vorliegt.

Die Löslichkeit des Katalysatorsystems im Reaktionsgemisch wird 5 durch die Messung der Trübung des Reaktionsgemisches analog DIN 38404 bestimmt. Eine weitgehende Löslichkeit des Katalysatorsystems im Sinne der Erfindung liegt vor, wenn die Trübungszahl im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 3 liegt.

10

Bei der Metallocenkomponente des Katalysatorsystems handelt es sich um sogenannte Titanocen- Zirkonocen- und Hafnocenderivate, mithin um Komplexe des Titans, Zirkoniums und Hafniums, bei denen das Metallatom M sandwichartig zwischen zwei gegebenenfalls substituierten Cyclopentadienyl-Gruppen gebunden ist, wobei die 15 restlichen Valenzen des Zentralatoms M durch leicht austauschbare Abgangsotope oder Abgangsgruppen  $X^1$ ,  $X^2$  abgesättigt sind.

Geeignete Metallocenkomplexe sind solche mit der allgemeinen Formel  $Cp_2MX^1X^2$  in welchen M Titan, Zirkonium oder Hafnium, vorzugsweise Zirkonium, bedeuten. 20

$Cp_2$  stehen für ein Paar von, gegebenenfalls, substituierten Cyclopentadienyl-Liganden.

25

Für den Fall, daß die Substituenten  $C_5$ - bis  $C_{30}$ -Alkylgruppen bedeuten sind die Cyclopentadienylringe symmetrisch substituiert. Dies bedeutet, daß sowohl Art, Anzahl, als auch die Position der Alkyl- Substituenten des einen Cp-Ringes identisch ist mit Art, 30 Anzahl und auch Position der Alkyl-Substituenten des zweiten Cp-Ringes. Die Anzahl der Alkylgruppen pro Cyclopentadienylring beträgt 1 bis 4.

Geeignete  $C_5$ - bis  $C_{30}$ -Alkylreste im Sinne der Erfindung sind die 35 aliphatischen Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl und ihre Isomere, wie beispielsweise neo-Pentyl, iso-Octyl, sowie die cycloaliphatischen Cyclopentyl, Cyclohexyl.

40

Besonders gut geeignet ist n-Octadecyl.

Die, gegebenenfalls  $C_5$ - bis  $C_{30}$ -Alkylsubstituierten, Cyclopentadienyleinheiten können aber auch mit je 1 bis 2  $C_4$ - bis  $C_{10}$ -Alkyleneinheiten substituiert sein, die zusammen mit der Cyclopen- 45

tadienyleinheit ein anneliertes Ringsystem, wie beispielsweise das Tetrahydroindenylsystem, bilden.

Als substituierte Cyclopentadienyl-Liganden kommen aber auch solche Paare in Frage in welchen mindestens eine Cyclopentadienyleinheit mit mindestens einer Organosilylgruppe  $-\text{Si}(\text{R}^1)_3$  substituiert ist.  $\text{R}^1$  bedeutet dann eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Kohlenstoff-organische Gruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Cyclohexyl, Phenyl, p-Tolyl. Bevorzugte Organosilylreste sind Trimethylsilyl und tert.-Butyldimethylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl.

Für den Fall der Organosilylsubstitution an den Cyclopentadienyleinheiten ist das symmetrische Substitutionsmuster nicht zwingend notwendig, aber auch nicht ausgeschlossen.

Als leicht austauschbare, formal negativ geladene Abgangsatoome oder Abgangsgruppen  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  der Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I seien genannt: Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Brom, Iod und vorzugsweise Chlor.

Darüber hinaus seien genannt Alkoholate, wie Methanolat, Ethanolat, n- und i-Propanolat, Phenolat, Triäthoxyphenolat, Naphtholat, Silanolat.

Weiterhin empfehlen sich für  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  besonders aliphatische  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl-Reste, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl, vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl und neo-Pentyl. Desweiteren alicyclische  $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_{12}$ -Kohlenwasserstoffreste, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und insbesondere Cyclohexyl oder  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Bicycloalkyl, wie Bicyclopentyl, und insbesondere Bicycloheptyl und Bicyclooctyl.

Als Substituenten  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  mit aromatischen Struktureinheiten seien genannt  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl, oder Naphthyl, Alkylaryl oder Arylalkyl, mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie beispielsweise Tolyl, Benzyl.

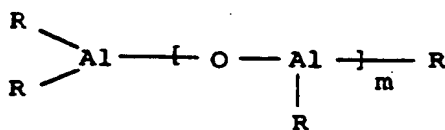
Beispiele für geeignete Metallocenkomplexe I sind: Bis(n-octadecylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Bis(tetrahydroindenyl)zirconiumdichlorid, Bis[(tert.-Butyldimethylsilyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid, Bis(Di-tert-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid.

Die Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I können auf einfache Weise nach bekannten Verfahren, z.B. Brauer (Hrsg.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 2, 3. Auflage, Seite 1395 bis 1397, Enke, Stuttgart 1978 synthetisiert werden. Ein bevorzugtes Verfahren geht von den Lithiumsalzen der entsprechend substituierten Cyclopentadienylen aus, welche mit den Übergangsmetallhalogeniden umgesetzt werden.

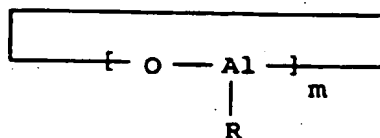
Zweckmäßigerweise wird nur ein Metallocenkomplex in der Oligomerisierungsreaktion eingesetzt, es ist aber auch möglich, Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe zu verwenden.

Neben den Metallocenkomplexen A) enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme noch Aktivatoren B) die an sich bekannt sind und im Schrifttum auch Cokatalysatoren genannt werden. Im allgemeinen alkylieren sie die Übergangsmetallkomponente A) des Katalysatorsystems und/oder abstrahieren einen Liganden X von der Übergangsmetall-Komponente, so daß letztendlich ein Katalysatorsystem für die Oligomerisierung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen kann. Für diese Aufgabe sind im allgemeinen metallorganische Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe oder der 2. Nebengruppe des Periodensystems geeignet, jedoch können auch andere Akzeptorverbindungen wie beispielsweise Carbokationen-Salze eingesetzt werden.

Besonders gut geeignete Aktivatorverbindungen sind Aluminiumorganyle, Bor-Organyle und Carbokationen-Salze. Bevorzugt sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III, die nach US-A 4,794,096 durch Umsetzung von Aluminiumtrialkylen mit Wasser erhalten werden können.



II



III

Hierin steht R für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl- oder Ethylgruppe, und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25.

In der Regel liegen die oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß  $m$  als Mittelwert anzusehen ist.

- 5 Als Cokatalysatoren sind im allgemeinen auch Aluminiumorganyle der allgemeinen Formel  $Al(R^2)_3$  geeignet, wobei  $R^2$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_4$ - Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Butyl bedeutet. Darüber hinaus kann  $R^2$  auch für Arylalkyl oder Alkylaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl-  
10 rest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest stehen.

- Weiterhin sind Aluminiumalkyle  $Al(R^2)_3$  geeignet in denen  $R^2$  außer den oben definierten Resten noch Fluor, Chlor, Brom oder Iod bedeuten kann, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest  $R^2$  ein C- or-  
15 ganischer Rest oder ein Wasserstoffatom ist. Besonders bevorzugte Verbindungen sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Di-isobutylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumchlorid.

- 20 Außerdem sind als Aktivatoren noch Bor-organische Verbindungen gut geeignet, beispielsweise Tris-arylborverbindungen, bevorzugt Tris(pentafluorophenyl)bor, weiterhin Salze von Carboniumionen, bevorzugt triphenylmethyltetraarylboraat, insbesondere triphenylmethyltetra(pentafluorophenyl)boraat.

25

Die genannten Al-, B- oder C-Verbindungen sind bekannt oder in an sich bekannter Weise erhältlich.

- Die Aktivatoren können für sich allein oder als Mischungen im  
30 Katalysatorsystem eingesetzt werden.

Vorzugsweise setzt man die Aktivatorkomponente B) im molaren Überschuß bezüglich des Metallkomplexes A) ein.

- 35 Das Molverhältnis von Aktivator B) zu Metallkomplex A) beträgt im allgemeinen 100 : 1 bis 10000 : 1, vorzugsweise 100 : 1 bis 1000 : 1.

- Die Bestandteile der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können  
40 in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch in den Oligomerisierungsreaktor eingebracht werden. Vorzugsweise wird der Metallocenkomplex mit mindestens einer Aktivatorkomponente vor dem Eintritt in den Reaktor gemischt, das bedeutet voraktiviert.

45



Ein besonderer Vorteil der Katalysatorsysteme des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ihre weitgehende Löslichkeit im Reaktionsgemisch.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomeren kann in den üblichen, für die Oligomerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe  
10 von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann.

- Die Oligomerisation kann in der Gasphase, in einer Suspension, in flüssigen Monomeren und in inerten Lösungsmitteln durchgeführt  
15 werden. Bei der Oligomerisation in Lösungsmitteln werden insbesondere flüssige Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Ethylbenzol oder Toluol verwendet. Vorzugsweise werden die Oligomerisierungen in einem Reaktionsgemisch durchgeführt in welchem das flüssige Monomere im Überschuß vorliegt, vorzugsweise zu mehr als 60  
20 Vol.-% absolut und insbesondere zu mehr als 80 Vol.-% absolut.

- Bei einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Olefin-Oligomeren wird zunächst die oligomere Aluminovan-  
bindung, bevorzugt als Lösung in Toluol, vorgelegt. Hierzu wird  
25 beispielsweise das Olefin mit 2 bis 12 C-Atomen zugegeben und die Temperatur wird erhöht. Nach Zugabe des Metallocenkomplexes wird 20 bis 300 Minuten, bevorzugt 50 bis 200 Minuten oligomerisiert. Die Temperaturen betragen hierbei 0 bis 250°C, bevorzugt 20 bis 200°C und man arbeitet bei Drücken von 100 bis 300000 kPa, vor-  
30 zugsweise im Bereich von 100 bis 10000 kPa und insbesondere im Bereich von 100 bis 4000 kPa.

- Man kann die Oligomerisation also im Niederdruck-, Mitteldruck- und Hochdruckverfahren durchführen. Die Menge an eingesetztem Ka-  
35 talysator ist nicht kritisch.

- Man erhält somit Oligomere mit Molekulargewichten Mw (Gewichtsmittelwert) von vorzugsweise 100 bis 20000, besonders bevorzugt 100 bis 10000, insbesondere 100 bis 5000, die einen hohen Gehalt  
40 an endständigen Vinyliden-Doppelbindungen aufweisen.

Der Polymerisationsgrad der Olefin-Oligomeren liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 200, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 100.

Die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  (Gewichtsmittelwert/Zahlenmittelwert), gemessen mit der Methode der Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 35°C mit Polystyrol als Säulenmaterial und THF als Lösungsmittel gegen einen Polystyrolstandard, der so erhaltenen Olefin-Oligomeren beträgt 1,0 bis 2,4, vorzugsweise 1,8 bis 2,2 und insbesondere 1,8 bis 2,0.

Das GPC-Diagramm zeigt vorteilhaft nur ein relatives Maximum für die Molekulargewichtsverteilung, d.h. es liegt eine monomodale Molekulargewichtsverteilung vor.

Die so erhaltenen Olefin-Oligomere lassen sich mit den üblichen chemischen Reaktionen, wie zum Beispiel Hydroformylierung oder Hydroaminierung oder einer Kombination beider Methoden, zu funktionalisierten Oligo-Olefinen weiterverarbeiten, welche zum Beispiel als Schmierstoffe oder Kraftstoff- bzw. Öladditive geeignet sind. Aufgrund ihres Doppelbindungsanteils sind die erhaltenen Olefin-Oligomere außerdem als Makromonomere verwendbar.

## 20 Beispiele

### Herstellung von Olefin-Oligomeren

#### Beispiel 1

25

In einem 1 l-Röhrenaufkochen wurden 16 ml einer 1,7 molaren Methylaluminoxan-Lösung in Toluol vorgelegt, 500 g (11,9 mol) flüssiges Propen aufkondensiert und auf 50°C erwärmt. Dabei stellte sich ein Druck von 2200 kPa ein. Anschließend wurden 79,6 mg (0,1 mmol)

30 Bis(n-Octadecylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, gelöst in 9,4 ml 1,7 molarer toluolischer Methylaluminoxanlösung (Al : Zr = 432 : 1) zugegeben. Dann wurde 120 Minuten lang oligomerisiert, der Reaktor entspannt und die Trübungszahl bestimmt. Sie betrug 1,8. Es wurden 450 g flüssiges Propenoligomerengemisch isoliert:  $M_w =$   
35 990,  $M_n = 520$ ,  $M_w/M_n = 1,9$ .

#### Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde anstatt

40 Bis(n-Octadecylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid 25,0 mg (0,05 mmol) Bis[(tert-Butyldimethylsilyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid gelöst in 14,7 ml 1,7 molarer toluolischer Methylaluminoxanlösung (Al : Zr = 1040 : 1) als Metallocenkomplex eingesetzt. Man erhielt 450 g flüssiges Propylenoligomerengemisch.  
45  $M_w = 3600$ ,  $M_n = 1800$ ,  $M_w/M_n = 2,0$ . Trübungszahl des Reaktionsgemisches 2,1.

## Beispiel 3

Zu 204 g Cyclopenten gab man 90 ml einer 1,7 m toluolischen Methylaluminloxanlösung (153 mmol) und anschließend 240 mg (0,35 mmol) Bis(n-Octadecylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid (Al : Zr = 510 : 1), oligomerisierte 10 h bei 30°C und bestimmte die Trübungszahl. Man erhielt 30 g Cyclopentenoligomere, Mw = 700, Mn = 350; Mw/Mn = 2,0. Trübungszahl des Reaktionsgemisches 1,8.

## 10 Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden 40 mg (0,1 mmol) Bis(tetrahydroindenyl)zirconiumdichlorid in 4,5 ml 1,7 m toluolischer Methylaluminloxanlösung gelöst (Al : Zr = 348 : 1) 15 eingesetzt. Man erhielt 450 g flüssiges Propylenoligomer, Mw = 3600, Mn = 1800, Mw/Mn = 2,0. Trübungszahl des Reaktionsgemisches 2,7.

## Vergleichsbeispiel VI

20

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde anstatt Bis(n-Octadecylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid 29,0 mg (0,1 mmol) Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid gelöst in 9,4 ml 1,7 molarer toluolischer Methylaluminloxanlösung (Al : Zr = 500 : 1) 25 als Metallocenkomplex eingesetzt. Man erhielt 440 g flüssiges Propylenoligomergemisch. Mw = 1550, Mn = 420, Mw/Mn = 3,7. Trübungszahl des Reaktionsgemisches 85.

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Olefin-Oligomeren mit einer  
5 Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  im Bereich von 1,0 bis 2,4  
durch Oligomerisierung von Olefinen in Gegenwart von  
Metallocenkatalysatorsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß  
die Trübungszahl des katalysatorhaltigen Reaktionsgemisches  
10 im Bereich von 1 bis 10 liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
Katalysatorsysteme verwendet, welche als aktive Bestandteile
- A) Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I
- 15 
$$\text{Cp}_2\text{MX}^1\text{X}^2 \quad \text{I}$$
- in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung  
haben:
- 20  $\text{Cp}_2$   
Ein Paar von, wie folgt definiert, substituierten Cyclo-  
pentaadienyl-Liganden.
- 25 (i) symmetrische Substitution mit je 1 bis 4  $\text{C}_5$ - bis  
 $\text{C}_{30}$ - Alkylresten, oder
- (ii) Substitution mit je 1 bis 2 ringbildenden  $\text{C}_4$ - bis  
 $\text{C}_{10}$ - Alkylenresten und je 0 bis 3  $\text{C}_1$ - bis  
30  $\text{C}_{30}$ -Alkylresten, oder
- (iii) Substitution mindestens eines Teils des Liganden-  
Paares mit mindestens einem Silicium-organischen  
Rest und 0 bis 9  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkyl-Resten und/oder  
35 0 bis 4 ringbildenden  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_{10}$ - Alkylenresten.
- M ein Titan-, Zirkonium- oder Hafniumatom  
 $\text{X}^1, \text{X}^2$  ein formal negativ geladenes Abgangsatom oder  
eine formal negativ geladene Abgangsgruppe

40 und

45

11

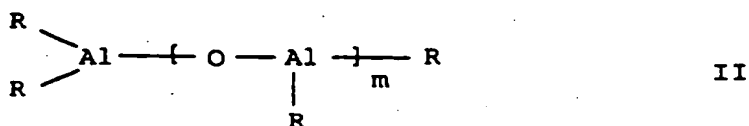
B) eine Akzeptorverbindung für die Substituenten  $X^1$  und  $X^2$  der Komponente A) als Aktivator

enthalten.

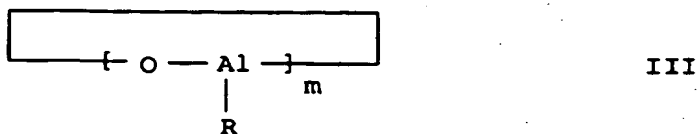
5

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorsysteme als Aktivatoren offenkettige oder cyclische Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III enthalten

**10**



15



20

wobei R eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylgruppe bedeutet und m für eine Zahl von 1 bis 30 steht.

25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$  halogen, H,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkoxy bedeuten.

30 5. Olefin-Oligomere, erhältlich nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4.

6. Verwendung der Olefin-Oligomeren zur Herstellung von Schmierstoffen oder Kraftstoffadditiven.

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 96/00235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07C2/34 C07F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,40 30 399 (BASF AG) 2 April 1992 see page 3, line 7 - line 64 see claim 1	1-6
X	EP,A,0 519 237 (BASF AG) 23 December 1992 see page 3, line 1 - line 36 see page 5, line 17 - line 25 see example 2	1-6
A	EP,A,0 545 140 (BASF AG) 9 June 1993 see the whole document	1-6
A	EP,A,0 540 108 (SHELL) 5 May 1993 cited in the application see the whole document	1-6
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 1996

Date of mailing of the international search report

15-05-1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 96/00235

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP,A,0 268 214 (IDEMITSU KOSAN COMP. LTD.)  25 May 1988  cited in the application  see the whole document  -----</p>	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/00235

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4030399	02-04-92	NONE	
EP-A-519237	23-12-92	DE-A- 4120009 EP-A- 0692499 JP-A- 5209014 US-A- 5296434	24-12-92 17-01-96 20-08-93 22-03-94
EP-A-545140	09-06-93	DE-A- 4139261 US-A- 5453475	03-06-93 26-09-95
EP-A-540108	05-05-93	AU-B- 656033 AU-B- 2731992 CA-A- 2081432 DE-D- 69207348 JP-A- 5214027 US-A- 5279999	19-01-95 29-04-93 29-04-93 15-02-96 24-08-93 18-01-94
EP-A-268214	25-05-88	DE-A- 3772331 JP-A- 1207248 JP-B- 4057651 US-A- 4814540	26-09-91 21-08-89 14-09-92 21-03-89



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter sales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/00235

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C2/34 C07F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,40 30 399 (BASF AG) 2.April 1992 siehe Seite 3, Zeile 7 - Zeile 64 siehe Anspruch 1	1-6
X	EP,A,0 519 237 (BASF AG) 23.Dezember 1992 siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 36 siehe Seite 5, Zeile 17 - Zeile 25 siehe Beispiel 2	1-6
A	EP,A,0 545 140 (BASF AG) 9.Juni 1993 siehe das ganze Dokument	1-6
A	EP,A,0 540 108 (SHELL) 5.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-6
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6.Mai 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15-05-1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen  
PCT/EP 96/00235

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP,A,0 268 214 (IDEMITSU KOSAN COMP. LTD.)  25.Mai 1988  in der Anmeldung erwähnt  siehe das ganze Dokument  -----</p>	1-6

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00235

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4030399	02-04-92	KEINE	
EP-A-519237	23-12-92	DE-A- 4120009	24-12-92
		EP-A- 0692499	17-01-96
		JP-A- 5209014	20-08-93
		US-A- 5296434	22-03-94
EP-A-545140	09-06-93	DE-A- 4139261	03-06-93
		US-A- 5453475	26-09-95
EP-A-540108	05-05-93	AU-B- 656033	19-01-95
		AU-B- 2731992	29-04-93
		CA-A- 2081432	29-04-93
		DE-D- 69207348	15-02-96
		JP-A- 5214027	24-08-93
		US-A- 5279999	18-01-94
EP-A-268214	25-05-88	DE-A- 3772331	26-09-91
		JP-A- 1207248	21-08-89
		JP-B- 4057651	14-09-92
		US-A- 4814540	21-03-89

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**